

УДК 548.736.4

ПЕРЕРІЗИ $GdSi_{1,5}-RGe_{1,5}$ ($R=Tm, Dy$)

Л. Лучит, З. Шпирка, Н. Герман, Р. Серкіз

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів досліджено взаємодію компонентів на перерізах $GdSi_{1,5}-DyGe_{1,5}$ та $GdSi_{1,5}-TmGe_{1,5}$ за температури 600 °С.

Визначено існування неперервних твердих розчинів заміщення на перерізах $GdSi_{1,5}-DyGe_{1,5}$, які утворюють концентраційні площини $GdGe_{1,5}-DyGe_{1,5}-DySi_{1,5}-GdSi_{1,5}$ зі структурою типу AlB_2 . У системі $Tm-Si-Ge$ між бінарним силіцидом і германідом тулію спостерігаємо обмежену розчинність.

Низку полікристалічних зразків $Gd_{0,20}Dy_{0,20}Si_{0,20}Ge_{0,40}$, $Gd_{0,20}Dy_{0,20}Si_{0,50}Ge_{0,10}$, $Tm_{0,40}Si_{0,20}Ge_{0,40}$, $Tm_{0,40}Si_{0,40}Ge_{0,20}$, $Gd_{0,10}Tm_{0,30}Si_{0,60}$ та $Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,60}$ досліджено методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії для визначення кількісного складу фаз.

Ключові слова: кристалічна структура, твердий розчин, структурний тип, силіцид, германід, рідкісноземельний метал, рентгенівський фазовий, рентгеноструктурний аналізи, рентгенівська енергодисперсійна спектроскопія.

Дослідження перерізів $GdSi_{1,5}-RGe_{1,5}$, де $R = Tm$ та Dy є частиною систематичного вивчення фазових рівноваг у чотирикомпонентних системах двох рідкісноземельних металів та силіцію і германію [1].

У подвійних системах $\{Gd, Dy, Tm\}-Si$, $\{Gd, Dy, Tm\}-Ge$ утворюються бінарні сполуки зі структурою типу AlB_2 . Для сполук відомі температури та реакції їхнього утворення, вони є сполуками постійного складу або мають незначні області гомогенності. Реакція утворення сполуки $TmSi_{1,67}$ невідома. Сполуки Gd_2Si_3 ($GdSi_{1,5}$), Dy_2Ge_3 ($DySi_{1,6}$), Gd_2Ge_3 ($GdGe_{1,63}$, $GdGe_{1,56}$) та Dy_2Ge_3 ($DyGe_{1,5}$) зазнають поліморфних перетворень: $\beta-Gd_2Si_3 \leftrightarrow \alpha-Gd_2Si_3$ при 1120 °С, $\beta-DySi_{1,6} \leftrightarrow \alpha-DySi_{1,6}$ при 760 °С [2, 3], $\gamma-Gd_2Ge_3 \leftrightarrow \beta-Gd_2Ge_3$ при 1210 – 1070 °С, $\beta-Gd_2Ge_3 \leftrightarrow \alpha-Gd_2Ge_3$ при 745 °С [4], $\beta-DyGe_{1,61} \leftrightarrow \alpha-DyGe_{1,59}$ і $\gamma-DyGe_{1,5} \leftrightarrow \beta-DyGe_{1,61}$ при 887 і 1 300 °С відповідно [5].

Аналіз літературних даних потрійних систем $Gd-Si-Ge$ [6, 7], $Tm-Si-Ge$ [8, 9], $Gd-Dy-Ge$ [10], $Gd-Tm-Ge$ [11] засвідчує, що на перерізах $GdSi_{1,5}-DyGe_{1,5}$ і $GdSi_{1,5}-TmGe_{1,5}$ внаслідок близьких кристалографічних характеристик атомів рідкісноземельних металів та ізоструктурності бінарних сполук можливе утворення неперервних рядів твердих розчинів (НРТР).

Для дослідження ми синтезували 30 чотирикомпонентних сплавів. Хімічний склад шихти синтезованих зразків наведено в табл. 1, 2. Зразки виготовляли сплавленням шихти з компактних металів високої чистоти з вмістом основного компонента > 99,7 мас. % в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді за допомогою вольфрамового електрода, що не витрачається, в атмосфері аргону (99,998 об. % Ar), додатково очищеного за допомогою Ті-гетера, під тиском 0,5 атм. Втрати під час сплавлення не перевищували 1 мас. % від маси вихідної шихти. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 873 К упродовж 720 год з подальшим гартуванням у холодній воді.

Рентгенівський фазовий аналіз проводили за дифрактограмами зразків, одержаними на порошковому дифрактометрі ДРОН-4-07 (проміння $\text{FeK}\alpha$, кроковий метод ресстрації дифракційної картини: θ – 2θ сканування, крок сканування – $0,05^\circ \theta/2\theta$, час сканування у точці – 3-5 с). Щоб запобігти текстуруванню, зразки наносили у вигляді пасти з розтертого в індиферентному маслі порошку сплаву на поверхню кварцової кювети. Режим роботи підбирали з найбільш вигідним відношенням інтенсивності піків до фону. Хімічний склад фаз у синтезованих зразках контролювали методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС) у поєднанні з растровим електронним мікроскопом-мікроаналізатором РЭММА-102-02. Для дослідження зразки заправляли в алюмінієві кільця сплавом Вуда та полірували за допомогою абразивного матеріалу. Розрахунки та індексування порошкових дифрактограм виконували з використанням програми PowderCell [14] (розрахунок теоретичних дифрактограм) та пакета програм WinCSD [15] (уточнення періодів ґратки).

Таблиця 1

Хімічний та фазовий склад сплавів на перерізах $\text{GdSi}_{1,5}\text{-DyGe}_{1,5}$

Номер сплаву	Склад сплавів, ат. частки				Фазовий склад
	Gd	Dy	Si	Ge	
1	0,20	0,20	0,50	0,10	¹⁾ $\text{Gd}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1,5}$ (CT AlB_2)
2	0,20	0,20	0,40	0,20	¹⁾ $\text{Gd}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1,5}$ (CT AlB_2)
3	0,20	0,20	0,30	0,30	¹⁾ $\text{Gd}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1,5}$ (CT AlB_2)
4	0,20	0,20	0,20	0,40	¹⁾ $\text{Gd}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1,5}$ (CT AlB_2)
5	0,20	0,20	0,10	0,50	¹⁾ $\text{Gd}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1,5}$ (CT AlB_2)
6	0,40	-	0,50	0,10	$\text{Gd}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ (CT AlB_2)
7	0,40	-	0,40	0,20	$\text{Gd}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ (CT AlB_2)
8	0,40	-	0,30	0,30	$\text{Gd}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ (CT AlB_2)
9	0,40	-	0,20	0,40	$\text{Gd}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ (CT AlB_2)
10	0,40	-	0,10	0,50	$\text{Gd}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ (CT AlB_2)
11	-	0,40	0,50	0,10	$\text{Dy}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ (CT AlB_2)
12	-	0,40	0,40	0,20	$\text{Dy}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ (CT AlB_2)
13	-	0,40	0,30	0,30	$\text{Dy}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ (CT AlB_2)
14	-	0,40	0,20	0,40	$\text{Dy}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ (CT AlB_2)
15	-	0,40	0,10	0,50	$\text{Dy}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ (CT AlB_2)

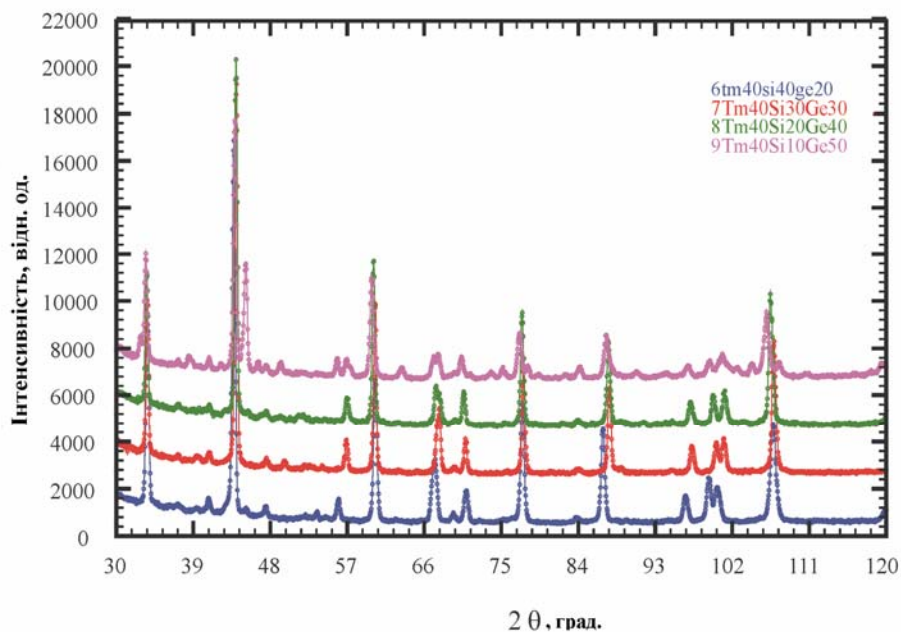
Примітка. 1) $x = 0,1-0,5$.

Автори праці [5] повідомляють про існування неперервного ряду твердих розчинів (НРТР) $\text{Gd}(\text{Si,Ge})_{1,5}$ із структурою типу AB_2 . Про існування обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарного силіциду $\text{TmSi}_{1,67}$ та германіду $\text{TmGe}_{1,5}$ зі структурою типу AlB_2 відомо з праць [7, 8]. З метою ідентифікації фаз на цих перерізах та також зі зразків перерізів $\text{GdSi}_{1,5}\text{-DyGe}_{1,5}$ і $\text{GdSi}_{1,5}\text{-TmGe}_{1,5}$ (табл. 1, 2) отримано дифрактограми та виконано рентгенівський фазовий аналіз. Отримані дифрактограми проіндексовано та обчислено параметри елементарних комірок (табл. 3, 4). Результати рентгенівського фазового аналізу сплавів перерізу $\text{TmSi}_{1,5}\text{-TmGe}_{1,5}$ представлено на рисунку 1. Слід зазначити, що твердий розчин заміщення атомів Si на атоми Ge в сполучі $\text{TmSi}_{1,67}$ (CT AlB_2) простягається вздовж ізоконцентрати тулію 0,40 ат. частки Tm до вмісту Ge 0,30 ат. частки далі простежується двофазна область $\text{TmSi}_{1,5}$ (CT AlB_2) + Tm_2Ge_3 (CT Tm_2Ge_3).

Таблиця 2

Хімічний та фазовий склад сплавів на перерізах $GdSi_{1,5}-TmGe_{1,5}$

Номер сплаву	Склад сплавів, ат. частки				Фазовий склад
	Gd	Tm	Si	Ge	
1	0,20	0,20	0,50	0,10	${}^1Gd_{0,5}Tm_{0,5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1,5}$ (CT AlB_2)
2	0,20	0,20	0,40	0,20	${}^1Gd_{0,5}Tm_{0,5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1,5}$ (CT AlB_2)
3	0,20	0,20	0,30	0,30	${}^1Gd_{0,5}Tm_{0,5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1,5}$ (CT AlB_2)
4	0,20	0,20	0,20	0,40	${}^1Gd_{0,5}Tm_{0,5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1,5}$ (CT AlB_2)
5	0,20	0,20	0,10	0,50	${}^1Gd_{0,5}Tm_{0,5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1,5}$ (CT AlB_2)
6	-	0,40	0,40	0,20	$TmSi_{1,5}$ (CT AlB_2)
7	-	0,40	0,30	0,30	$TmSi_{1,5}$ (CT AlB_2)
8	-	0,40	0,20	0,40	$TmSi_{1,5}$ (CT AlB_2) + Tm_2Ge_3 (CT Tm_2Ge_3)
9	-	0,40	0,10	0,50	$TmSi_{1,5}$ (CT AlB_2) + Tm_2Ge_3 (CT Tm_2Ge_3)
10	0,10	0,30	0,60	-	$(Gd,Tm)Si_{1,5}$ (CT AlB_2)
11	0,20	0,20	0,60	-	$(Gd,Tm)Si_{1,5}$ (CT AlB_2)
12	0,30	0,10	0,60	-	$(Gd,Tm)Si_{1,5}$ (CT AlB_2)
13	0,10	0,10	-	0,60	$(Gd,Tm)Ge_{1,5}$ (CT AlB_2)
14	0,20	0,20	-	0,60	$(Gd,Tm)Ge_{1,5}$ (CT AlB_2)
15	0,30	0,30	-	0,60	$(Gd,Tm)Ge_{1,5}$ (CT AlB_2)

Примітка. 1) $x = 0,1-0,5$.Рис. 1. Спостережувані дифрактограми сплавів перерізу $TmSi_{1,5}-TmGe_{1,5}$ при 873 К (склад сплавів відповідає складу і номеру сплавів у табл. 2).

Як засвідчують результати рентгенівського фазового аналізу всі сплави перерізу $GdSi_{1,5}-DyGe_{1,5}$ містять одну фазу типу AlB_2 та утворюють неперервні тверді розчини заміщення.

Таблиця 3

Зміна параметрів елементарних комірок сплавів перерізу $GdSi_{1,5}-DyGe_{1,5}$

Склад сплаву, ат. частки	Структурний тип	Параметри елементарної комірки, нм	
		<i>a</i>	<i>c</i>
$Gd_{0,40}Si_{0,50}Ge_{0,10}$	AlB_2	0,3899(7)	0,4170(2)
$Gd_{0,40}Si_{0,40}Ge_{0,20}$	AlB_2	0,3925(5)	0,4171(2)
$Gd_{0,40}Si_{0,30}Ge_{0,30}$	AlB_2	0,3943(2)	0,4174(2)
$Gd_{0,40}Si_{0,20}Ge_{0,40}$	AlB_2	0,3953(1)	0,4181(2)
$Gd_{0,40}Si_{0,10}Ge_{0,50}$	AlB_2	0,3968(1)	0,4183(1)
$Dy_{0,40}Si_{0,50}Ge_{0,10}$	AlB_2	0,3853(1)	0,4121(2)
$Dy_{0,40}Si_{0,40}Ge_{0,20}$	AlB_2	0,3876(7)	0,4118(2)
$Dy_{0,40}Si_{0,30}Ge_{0,30}$	AlB_2	0,3897(8)	0,4113 (5)
$Dy_{0,40}Si_{0,20}Ge_{0,40}$	AlB_2	0,3910(3)	0,4111(6)
$Dy_{0,40}Si_{0,10}Ge_{0,50}$	AlB_2	0,3925(5)	0,4122(1)
$Gd_{0,20}Dy_{0,20}Si_{0,50}Ge_{0,10}$	AlB_2	0,3876 (5)	0,4146(7)
$Gd_{0,20}Dy_{0,20}Si_{0,40}Ge_{0,20}$	AlB_2	0,3888(1)	0,4152(2)
$Gd_{0,20}Dy_{0,20}Si_{0,30}Ge_{0,30}$	AlB_2	0,3916(1)	0,4139(2)
$Gd_{0,20}Dy_{0,20}Si_{0,20}Ge_{0,40}$	AlB_2	0,3929(3)	0,4138(5)
$Gd_{0,20}Dy_{0,20}Si_{0,10}Ge_{0,50}$	AlB_2	0,3943(1)	0,4148(2)

Таблиця 4

Зміна параметрів елементарних комірок сплавів перерізу $GdSi_{1,5}-TmGe_{1,5}$

Склад сплаву, ат. частки	Структурний тип	Параметри елементарної комірки, нм	
		<i>a</i>	<i>c</i>
$Tm_{0,40}Si_{0,40}Ge_{0,20}$	AlB_2	0,38587(9)	0,4065(2)
$Tm_{0,40}Si_{0,30}Ge_{0,30}$	AlB_2	0,38608(5)	0,40653(8)
$Gd_{0,10}Tm_{0,30}Si_{0,60}$	AlB_2	0,38137(5)	0,41127(8)
$Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,60}$	AlB_2	0,38302(3)	0,41313(5)
$Gd_{0,30}Tm_{0,10}Si_{0,60}$	AlB_2	0,3872(2)	0,4118(7)
$Gd_{0,10}Tm_{0,30}Ge_{0,60}$	AlB_2	0,3961(4)	0,4175(4)
$Gd_{0,20}Tm_{0,20}Ge_{0,60}$	AlB_2	0,3963(5)	0,4176(5)
$Gd_{0,30}Tm_{0,10}Ge_{0,60}$	AlB_2	0,3974(4)	0,4195(4)
$Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,50}Ge_{0,10}$	AlB_2	0,38296(1)	0,4109(4)
$Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,40}Ge_{0,20}$	AlB_2	0,3904(1)	0,4131(2)
$Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,30}Ge_{0,30}$	AlB_2	0,3925(1)	0,4180(2)
$Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,20}Ge_{0,40}$	AlB_2	0,3951(1)	0,4171(2)
$Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,10}Ge_{0,50}$	AlB_2	0,39314(7)	0,4135(1)

На рисунку 2 наведено зміну параметрів елементарної комірки в області твердого розчину $Gd_{0,5}Dy_{0,5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1,5}$ (CT AlB_2).

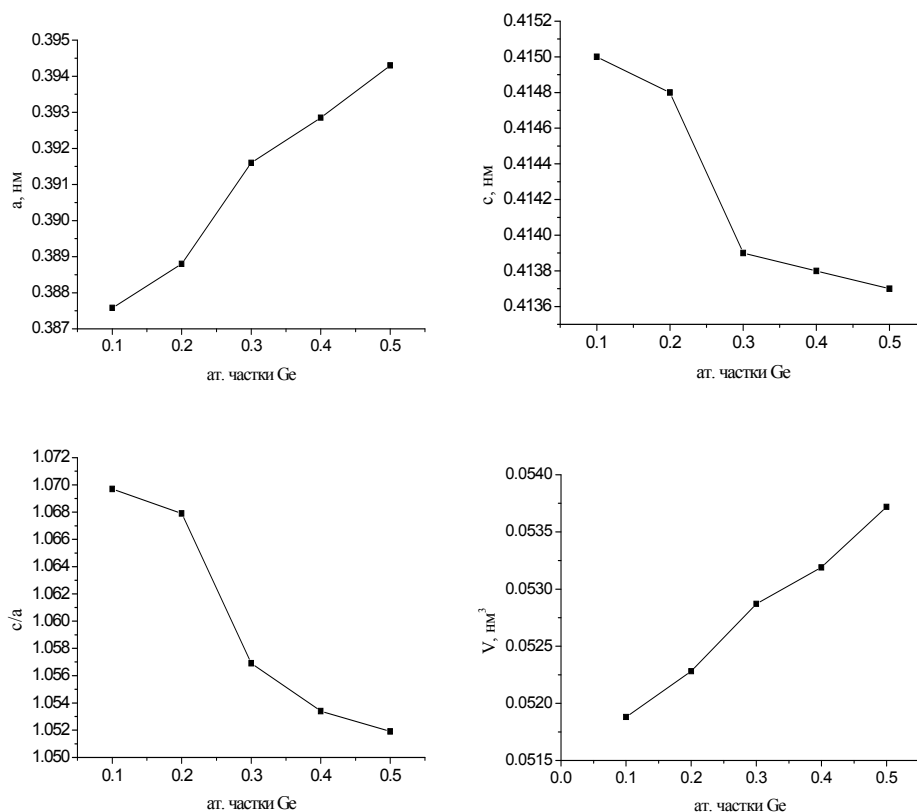


Рис. 2. Зміна параметрів та об'єму елементарної комірки в області твердого розчину $Gd_{0,5}Dy_{0,5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1,5}$ (CT AlB_2).

Дифрактограму сплаву складу $Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,50}Ge_{0,10}$ з області твердого розчину $Gd_{0,5}Tm_{0,5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1,5}$ зображено на рисунку 3, а в таблиці 5 наведено результати його повного структурного уточнення методом порошку. Зміну параметрів і об'єму елементарних комірок сплавів в області твердого розчину $Gd_{0,5}Tm_{0,5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1,5}$ зображено на рисунку 4.

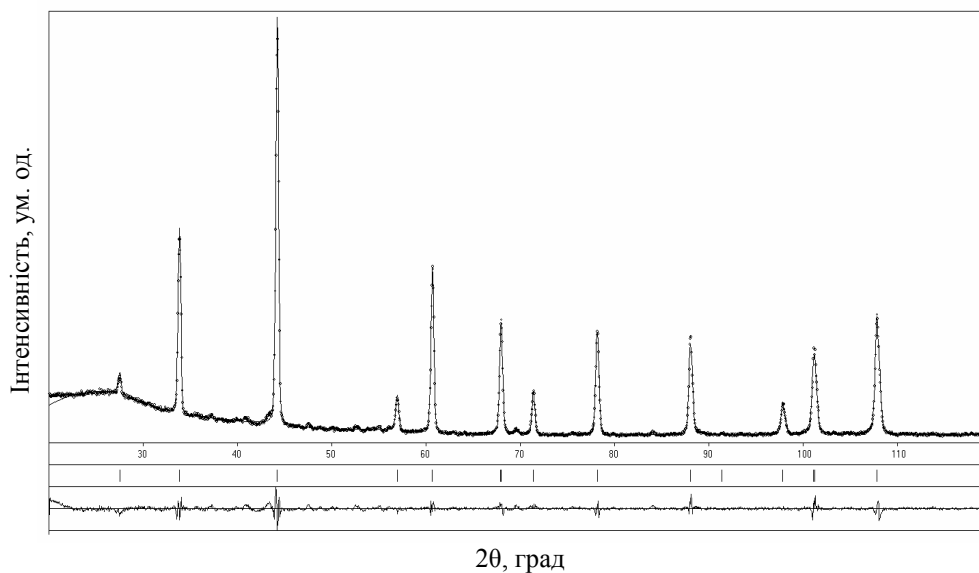


Рис. 3. Експериментальна (точки), розрахована (суцільна лінія) та різницева (суцільна лінія внизу рисунка) дифрактограма сплаву складу $Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,50}Ge_{0,10}$.

Таблиця 5

Параметри атомів для сплаву складу $Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,50}Ge_{0,10}$
 (СТ $A1B_2$, СП $hP3$, ПГ $P6/mmm$, $a = 0,38296(2)$, $c = 0,40571(3)$ нм,
 $R_1 = 0,0319$, $R_p = 0,0933$)

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	V_{i30} , 10^2 нм ²
0,79(10) Tm + 0,21(10) Gd	1(a)	0	0	0	0,30(7)
0,90(1) Si + 0,10(1) Ge	2(d)	1/3	2/3	1/2	2,9(2)

З метою визначення якісного і кількісного складу сплавів досліджено мікроструктури деяких зразків. Фотографії мікрошліфів сплавів та кількісний склад фаз у точках сканування наведено на рисунках 5 і 6.

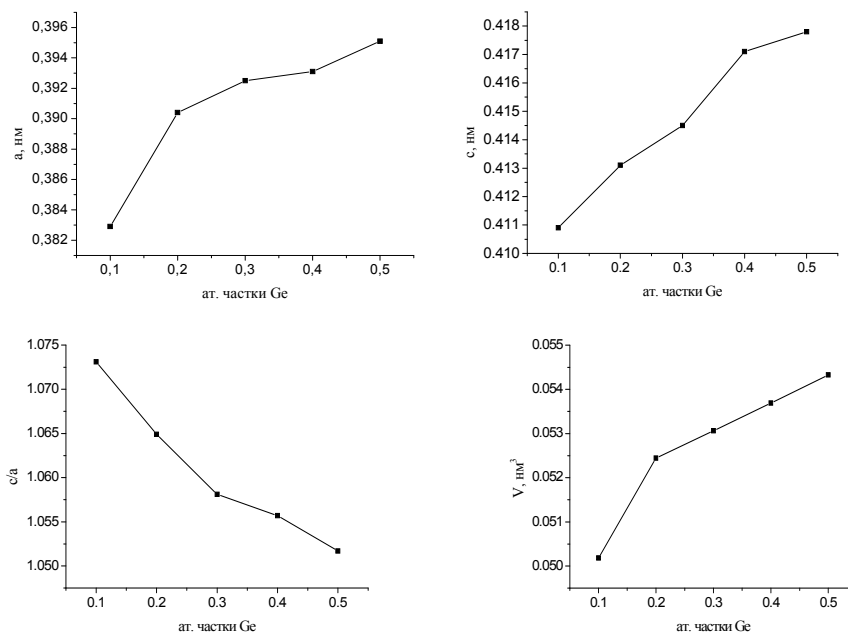


Рис. 4. Зміна параметрів і об'єму елементарних комірок сплавів в області твердого розчину $Gd_{0,5}Tm_{0,5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1,5}$.

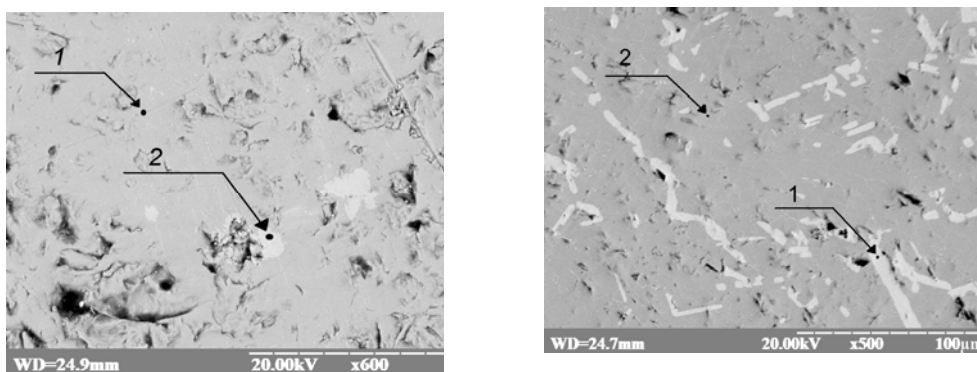


Рис. 5. Фотографії мікрошліфів зразків складу: *a* – $Gd_{0,20}Dy_{0,20}Si_{0,20}Ge_{0,40}$ (кількісний склад зерен: точка 1 – $Gd_{0,274}Dy_{0,224}Si_{0,134}Ge_{0,367}$; точка 2 – $Gd_{0,208}Dy_{0,185}Si_{0,207}Ge_{0,399}$); *b* – $Gd_{0,20}Dy_{0,20}Si_{0,50}Ge_{0,10}$ (кількісний склад зерен: точка 1 – $Gd_{0,257}Dy_{0,221}Si_{0,445}Ge_{0,076}$; точка 2 – $Gd_{0,198}Dy_{0,167}Si_{0,543}Ge_{0,092}$).

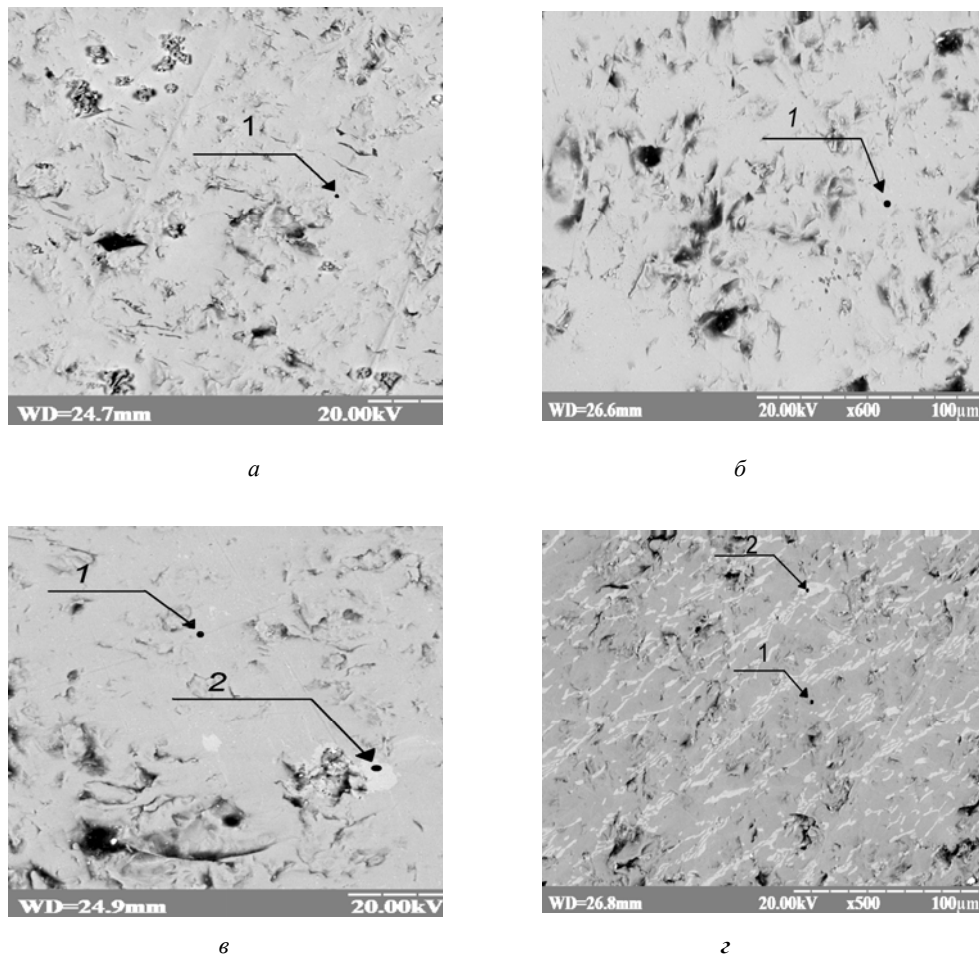


Рис. 6. Фотографії шліфів зразків складу: *a* – $Tm_{0,40}Si_{0,20}Ge_{0,40}$ (кількісний склад зерен: точка 1 – $Tm_{0,364}Si_{0,283}Ge_{0,353}$); *б* – $Tm_{0,40}Si_{0,40}Ge_{0,20}$ (кількісний склад зерен: точка 1 – $Tm_{0,380}Si_{0,385}Ge_{0,235}$); *в* – $Gd_{0,10}Tm_{0,30}Si_{0,60}$ (кількісний склад зерен: точка 1 – $Gd_{0,02}Tm_{0,334}Si_{0,665}$); *г* – $Gd_{0,20}Tm_{0,20}Si_{0,60}$ (кількісний склад зерен: точка 1 – $Gd_{0,37}Tm_{0,003}Si_{0,625}$; точка 2 – $Gd_{0,518}Tm_{0,005}Si_{0,477}$).

У чотирикомпонентній системі Gd–Dy–Si–Ge можливе існування квазіподвійних $GdGe_{1,5}$ – $GdSi_{1,5}$, $GdSi_{1,5}$ – $DySi_{1,5}$, $DySi_{1,5}$ – $DyGe_{1,5}$ і $GdGe_{1,5}$ – $DyGe_{1,5}$ та квазіпотрійних перерізів $GdGe_{1,5}$ – $GdSi_{1,5}$ – $DyGe_{1,5}$, $DySi_{1,5}$ – $DyGe_{1,5}$ – $GdGe_{1,5}$, $GdGe_{1,5}$ – $GdSi_{1,5}$ – $DySi_{1,5}$ і $DySi_{1,5}$ – $DyGe_{1,5}$ – $GdSi_{1,5}$ (рис. 7, 8), які утворюють концентраційну площину із гексагональною структурою типу AlB_2 . Співвідношення фаз у сплаві, що знаходиться в точці перетину квазіпотрійних перерізів становить $GdGe_{1,5}$ – $DySi_{1,5}$ (1:1) та $DyGe_{1,5}$ – $GdSi_{1,5}$ (1:1).

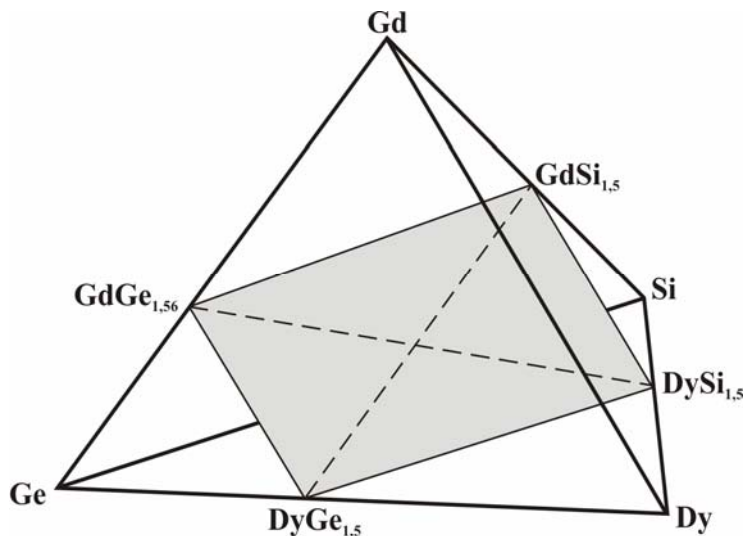


Рис. 7. Чотирикомпонентна система з концентраційною площиною $\text{GdGe}_{1,5}$ – $\text{DyGe}_{1,5}$ – $\text{DySi}_{1,5}$ – $\text{GdSi}_{1,5}$.

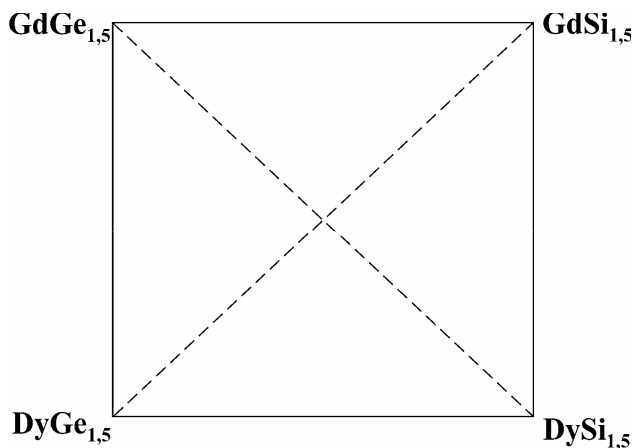


Рис. 8. Можливі квазіпотрійні перерізи в системі $\text{GdGe}_{1,5}$ – $\text{DyGe}_{1,5}$ – $\text{DySi}_{1,5}$ – $\text{GdSi}_{1,5}$.

У квазіпотрійних системах $\text{GdGe}_{1,5}$ – $\text{GdSi}_{1,5}$ – $\text{TmGe}_{1,5}$ та $\text{GdGe}_{1,5}$ – $\text{GdSi}_{1,5}$ – $\text{TmSi}_{1,5}$ слід очікувати утворення неперервних рядів твердих розчинів зі структурою типу AlB_2 , а у системах $\text{TmSi}_{1,5}$ – $\text{TmGe}_{1,5}$ – $\text{GdGe}_{1,5}$ і $\text{TmSi}_{1,5}$ – $\text{TmGe}_{1,5}$ – $\text{GdSi}_{1,5}$ між бінарним силіцидом і германідом тулю спостерігаємо обмежену розчинність, а отже, НРТР не утворюватимуться.

У подвійних системах Gd – Si , Gd – Ge , Dy – Si , Dy – Ge , Tm – Si та Tm – Ge утворюються бінарні сполуки із структурою типу AlB_2 , у потрійних на їхній основі – неперервні ряди твердих розчинів, то ж цілком очевидно, що у чотирикомпонентних системах з гексагональною структурою типу AlB_2 .

1. Лучит Л., Герман Н., Шпирка З. Дослідження перерізів $GdSi_2-RGe_2$ ($R=Tm, Dy$) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер хім. 2015. Вип. 56, ч. 1. С. 72–79.
2. Auffret S., Pierre J., B. Lambert Andron at ell. Magnetic Properties Versus Crystal Structure in Heavy Rare-Earth Silicides RSi_{2-x} // Physica B: Condensed Matter. 1991. Vol. 173. P. 265-276.
3. Narasimhan K. S. V. L., Steinfink H. Magnetic Investigations on AlB_2 Type Structures // J. Solid State Chem. 1974. Vol. 10. P. 137-141.
4. Еременко В. Н., Баталин В. Г., Буянов Ю. И. и др. Диаграмма состояния системы Гадолиний–Германий // Порошковая металлургия. 1980. № 2. С. 40–45.
5. Schobinger-Papamantellos P., De Mooij D.B., Bushow K. H. J. Crystallographic and Magnetic Structure of $DyGe_3$. // J. Alloys and Comp. 1992. Vol.183. P. 181–186.
6. Муратова Л. О. Тверді розчини між дигерманідами і дисиліцидами в системах $Pt-Ge-Si$ і $Gd-Ge-Si$ // Вісн. Львів. ун-ту, Сер хім. 1974. № 16. С. 15–18.
7. Муратова Л. О., Бодак О. І., Гладішевський Є. І. Система $La-Ge-Si$ в області 0-50 % лантану // Вісн. Львів. ун-ту. Сер хім. 1973. № 15. С. 30–33.
8. Лабовка Д. В., Паньків Л. І., Цмоць В. М. та ін. Немонотонність температурної залежності магнітної сприйнятливості сплавів системи $Tm-Ge-Si$ // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. III Міжнар. наук-техн. конф. Одеса, 2008. С. 142.
9. Козак Р. С., Пукас С. Я., Гореленко Ю. К. та ін. Кристалічна структура та магнітні властивості сплавів твердих розчинів у системі $Tm-Ge-Si$ // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. 2009. № 2. С. 49–55.
10. Шпирка З., Драб Л. Дослідження перетинів $DyGe_2-RGe_2$, де $R=Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu$ при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер хім. 2008. Вип. 49, ч. 1. С. 98-102.
11. Мельник Т., Шпирка З. Дослідження системи $Gd-Tm-Ge$ при 870 К // Вісн. Львів. ун-ту. Сер хім. 2011. Вип. 52. С. 3-13.
12. WinXPOW (version 2.08), STOE and Cie GmbH, Darmstadt, 2003.
13. Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
14. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows // Federal Institute for Materials Research and Testing. Berlin, 1999.
15. Aksebrud L. G., Zavalij P. Yu., Gryn Yu. N. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.

THE SECTIONS $GdSi_{1.5}-RGe_{1.5}$ ($R=Tm, Dy$)

L. Luchyt, Z. Shpyrka, N. German R. Serkiz

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The interaction of the components on the sections $GdSi_{1.5}-DyGe_{1.5}$ and $GdSi_{1.5}-TmGe_{1.5}$ was investigated by X-ray phase and structure analysis and energy dispersive X-ray spectroscopy at 600 °C.

The existence of unlimited solid solutions of substitution with the structure type AIB_2 on the section $GdSi_{1.5}-DyGe_{1.5}$ which forms the concentration planes $GdGe_{1.5}-DyGe_{1.5}-DySi_{1.5}-GdSi_{1.5}$ was found.

The limited solubility between the binary silicide and germanide of thulium is observed in the system $Tm-Si-Ge$, so the unlimited solid solutions are not formed in the systems $TmSi_{1.5}-TmGe_{1.5}-GdGe_{1.5}$ and $TmSi_{1.5}-TmGe_{1.5}-GdSi_{1.5}$. The formation of unlimited solid solutions with the structure type AIB_2 is expected in the quasiternary systems $GdGe_{1.5}-GdSi_{1.5}-TmGe_{1.5}$ and $GdGe_{1.5}-GdSi_{1.5}-TmSi_{1.5}$.

The unit cell parameters and the volume within the homogeneity ranges of the solid solutions $Gd_{0.5}Dy_{0.5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1.5}$, $Gd_{0.5}Tm_{0.5}(Si_{1-x}Ge_x)_{1.5}$ and $Tm(Si,Ge)_{1.5}$ with the structure type AIB_2 were refined.

The series of the polycrystalline samples $Gd_{0.20}Dy_{0.20}Si_{0.20}Ge_{0.40}$, $Gd_{0.20}Dy_{0.20}Si_{0.50}Ge_{0.10}$, $Tm_{0.40}Si_{0.20}Ge_{0.40}$, $Tm_{0.40}Si_{0.40}Ge_{0.20}$, $Gd_{0.10}Tm_{0.30}Si_{0.60}$ and $Gd_{0.20}Tm_{0.20}Si_{0.60}$ was investigated by the energy dispersive X-ray spectroscopy for the determination of the quantitative compositions of the phases.

Since the binary compounds with the structure type AIB_2 are formed in the binary systems $Gd-Si$, $Gd-Ge$, $Dy-Si$, $Dy-Ge$, $Tm-Si$ та $Tm-Ge$, the unlimited solid solutions with the same structure – in the ternary systems on their base, it is obvious that in the quaternary systems the formation of unlimited or limited solid solutions with the hexagonal structure type AIB_2 is possible.

Key words: crystal structure, solid solution, structure type, silicide, germanide, rare-earth metal, X-ray phase and structure analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016